

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年2月14日 (14.02.2002)

PCT

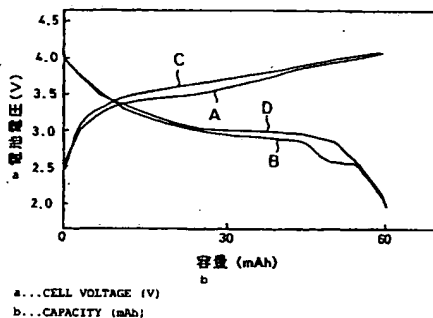
(10) 国際公開番号
WO 02/13294 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/58, 4/02, 10/40 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山浦純一
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06640 (YAMAURA, Junichi) [JP/JP]; 〒651-1513 兵庫県神戸市北区鹿の子台5-21-1 Hyogo (JP). 長谷川正樹
(22) 国際出願日: 2001年8月1日 (01.08.2001) (HASEGAWA, Masaki) [JP/JP]; 〒573-0047 大阪府枚方市山之上5丁目1-3 Osaka (JP). 堤 修司 (TSUTSUMI, Shuji) [JP/JP]; 〒576-0054 大阪府交野市幾野4-5-504 Osaka (JP). 笠松真治 (KASAMATSU, Shinji) [JP/JP]; 〒576-0034 大阪府交野市天野が原4-28-106 Osaka (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2000-237078 2000年8月4日 (04.08.2000) JP
特願2001-193389 2001年6月26日 (26.06.2001) JP
(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP). (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

/続葉有/

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND BATTERY EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用負極およびそれを用いた電池



(57) Abstract: A negative electrode comprising 100 parts by weight of a carbonaceous material having an irreversible capacity and 20 to 150 parts by weight of a lithium-containing composite nitride represented by the general formula $Li_{3-x}M_xN$ (M is at least one member selected from the group consisting of cobalt, nickel, manganese, and copper; and $0.2 \leq X \leq 0.8$). The nitride compensates for the irreversible capacity of the carbonaceous material. Thus, the large capacity possessed by amorphous carbon or lowly crystalline carbon can be utilized to the highest degree and a high-capacity nonaqueous-electrolyte secondary battery with excellent cycle reversibility can be provided.

(57) 要約:

不可逆容量を有する炭素材料100重量部および一般式 $Li_{3-x}M_xN$
(M: Co、Ni、MnおよびCuよりなる群から選ばれた少なくとも
1種、 $0.2 \leq X \leq 0.8$) で表されるリチウム含有複合窒化物20～
150重量部を負極に含ませることにより、炭素材料の不可逆容量を前
記窒化物で補填する。これにより、非晶質炭素や低結晶性炭素が有する
大きな容量を最大限に利用することができ、高容量でサイクル可逆性に
優れた非水電解質二次電池を提供することができる。



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

非水電解質二次電池用負極およびそれを用いた電池

技術分野

本発明は、主に、充放電サイクル特性に優れた高容量の非水電解質二次電池を与える負極に関する。

背景技術

現在、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な材料を活物質に用いたリチウムイオン電池などの非水電解質二次電池が実用化されている。

非水電解質二次電池の正極には、例えば、リチウム含有複合酸化物である LiCoO_2 が用いられている。正極には予め Li イオンが含まれており、充放電に伴って Li イオンが負極の炭素材料に可逆的に挿入・脱離される。

リチウム含有複合酸化物には、 LiCoO_2 以外に、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 やこれらの複合体などがある。これらの酸化物は、金属リチウムの電位を基準にすると約+4Vの高い電位を示し、可逆容量も大きい。従って、高電圧かつ高容量の電池を実現し得る優れた活物質材料である。

一方、非水電解質二次電池の負極には、一般に、炭素材料が用いられている。炭素材料も Li イオンを可逆的に吸蔵・放出可能である。しかし、例えば黒鉛の Li 吸蔵量は、 C_6Li を形成する量、すなわち炭素原子6個あたり Li 原子1個が理論的な上限であり、その充放電容量は 372mAh/g である。

そこで、非水電解質二次電池のさらなる高容量化を目指して、負極材

料に関する多くの研究がなされている。その中には、炭素材料の改良により電池の高容量化を図る提案もある。例えば、非晶質炭素や低結晶性炭素は、黒鉛の理論容量を大きく上回る容量を有すると報告されている（第39回電池討論会講演要旨集、443頁—444頁（3D12）等）。

非晶質炭素や低結晶性炭素は、大きな理論容量を有するものの、大きな不可逆容量を有するという問題がある。不可逆容量とは、炭素材料中に吸蔵されたLiイオンのうち、次の放電過程で炭素材料に捕獲されたままの状態で放出されず、電池反応に寄与しなくなるLiイオンが担う容量をいう。

炭素材料が不可逆容量を有すると、最初の充電で正極のリチウム含有複合酸化物から負極の炭素材料に供給されたLiイオンの一部が、その後の放電で正極に戻ることができない。大きな理論容量を有する炭素材料を用いても、その不可逆容量が大きければ、高容量な電池を得ることは困難である。

炭素材料の不可逆容量への対応策としては、不可逆容量分のリチウムを予め炭素材料に電気化学的に充電しておく電極化成法が考案されている。電極化成法は、通電させる電気量により化成を制御できる点では優れている。しかし、一度電極を充電した後に、その電極を用いて再び電池を組み立てる必要があるため、工程が煩雑で生産性も低い。

別の対応策として、負極に金属リチウムを貼り付け、電解液を介した短絡状態にある炭素材料と金属リチウムとの間で自動的にLiイオンを移動させて不可逆容量を補う方法が考案されている。しかし、この方法の場合、極板形態によってはLiイオンの移動が不十分になり、金属リチウムが負極に残存し、特性がばらついたり、安全性に問題が生じたりする。

以上のような理由で、非晶質炭素や低結晶性炭素は、負極材料として有望であるにもかかわらず、実用化が進んでいない。

したがって、炭素材料の不可逆容量を補うための上記に代わる有効な技術が望まれている。

発明の開示

本発明は、高い理論容量を有する炭素材料を含む負極の不可逆容量を補う効果的な方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、初期充放電時に不可逆容量を有する炭素材料 100 重量部および一般式 $Li_{3-x}M_xN$ ($M: Co, Ni, Mn$ および Cu よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種、 $0.2 \leq x \leq 0.8$) で表されるリチウム含有複合窒化物 20 ~ 150 重量部を含む非水電解質二次電池用負極に関する。

前記リチウム含有複合窒化物は、 $Li_{3-x}Co_xN$ ($0.2 \leq x \leq 0.55$) であることが好ましい。

前記炭素材料は、低結晶性炭素であることが好ましい。

前記低結晶性炭素は、平均繊維径 1 ~ 50 μm 、平均繊維長 10 ~ 200 μm の繊維状であることが好ましい。

前記炭素材料は、また、非晶質炭素であることが好ましい。

前記炭素材料が、非晶質炭素の場合、前記負極は、前記非晶質炭素 100 重量部あたり、33 ~ 150 重量部の前記リチウム含有複合窒化物を含むことが好ましい。

本発明は、また、リチウムイオンを吸蔵・放出可能なリチウム含有複合酸化物からなる正極、上記負極、ならびに前記正極および負極の間に介在する非水電解質を有する非水電解質二次電池に関する。

本発明は、例えば 350 mAh/g 以上の理論容量を有する炭素材料

を含む負極に有効である。このような炭素材料には、低結晶性炭素や非晶質炭素が含まれる。

非晶質炭素とは、 1400°C をこえる高温で焼成しても黒鉛化しない炭素材料をいい、通常、ハードカーボンと呼ばれる。

低結晶性炭素とは、 1400°C をこえる高温で焼成すると黒鉛化する材料を、あえて $700\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の低温で焼成して得られる炭素材料をいい、通常、ソフトカーボンと呼ばれる。

低結晶性炭素や非晶質炭素は、例えば $0.5\sim 2\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する。従って、低結晶性炭素や非晶質炭素は、電解液の分解のような副反応を起こしにくい。

低結晶性炭素や非晶質炭素は、例えば 1.0 g/cc 程度の嵩密度を有する。従って、低結晶性炭素や非晶質炭素は、体積効率がよい。

一方、従来から電池内に含まれているアセチレンブラックの比表面積は、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 程度であり、嵩密度は、 0.03 g/cc 程度であり、理論容量は、 100 mAh/g 以下である。

図面の簡単な説明

図1は、ボタン形テストセルの縦断面図である。

図2は、実施例1のテストセルの1サイクル目と5サイクル目の充放電電圧と容量との関係を示す図である。

図3は、実施例3のテストセルの1サイクル目と5サイクル目の充放電電圧と容量との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明では、非晶質炭素や低結晶性炭素のように大きな理論容量を有する炭素材料の不可逆容量を、リチウム含有複合窒化物中のLiイオン

で補填する。

本発明の負極は、主たる負極材料である炭素材料、補助的負極材料であるリチウム含有複合窒化物ならびに結着剤を含んでいる。リチウム含有複合窒化物は、高容量で充放電の可逆性に優れていることが好ましい。

リチウム含有複合窒化物を電池の活物質として用いる技術は比較的新しく、例えば以下が挙げられる。

特開平 7-78609 号公報には、電気化学素子の電極材料としてリチウムニトリド金属化合物が開示されている。高容量で充放電の可逆性に優れたリチウム含有複合窒化物は、窒化リチウム： Li_3N の Li の一部を銅、鉄、マンガン、コバルト、ニッケルなどの遷移金属で置換した一般式： $Li_{3-x}M_xN$ で表されるものである。X 値が $0.2 < X \leq 0.8$ の窒化物が特に高容量である。

本発明者らは、遷移金属がコバルトである一般式： $Li_{3-x}Co_xN$ ($0.3 \leq X \leq 0.55$) で表されるリチウム含有複合窒化物が、 700 mAh/g 以上の高容量を有し、優れた充放電の可逆性を有することを見いだしている。

負極中の炭素材料へのリチウム含有複合窒化物からの Li イオンの補填は、電池構成後の電解液存在下での電気化学的作用によってなされる。

リチウム含有複合窒化物の反応電位と炭素材料の反応電位とは異なるため、負極中には、局所的な電池が構成されている。炭素材料は様々な反応電位を有する。炭素材料がリチウム含有複合窒化物の反応電位よりも貴な反応電位を有している場合、その電位差により、自動的に Li イオンがリチウム含有複合窒化物から炭素材料へ移動する。また、炭素材料がリチウム含有複合窒化物の反応電位よりも卑な反応電位を有している場合、その電位差により自動的に Li イオンが移動することはないが、最初の充電で炭素材料中に正極から Li イオンが供給される。そして、

次の放電で正極へ戻ることができない不可逆容量分のLiイオンは、リチウム含有複合窒化物から正極に供給される。最終的に、不可逆容量は完全にリチウム含有複合窒化物により補填されることになる。

最初の放電後、正極はLiイオンが満状態の初期放電状態に戻っている。また、負極の炭素材料は、不可逆容量分が既に補填された放電状態であり、リチウム含有複合窒化物も上記不可逆容量分だけLiイオンを放出した後の放電状態となっている。

したがって、負極に含まれるリチウム含有複合窒化物の量は、炭素材料の不可逆容量に相当する量か、それよりやや多い量が好ましい。リチウム含有複合窒化物の量が多すぎると、充放電に関与しない窒化物が増えるため、電池の高容量化の点で不利である。

実際の電池内における炭素材料の不可逆容量を把握することは難しいが、本発明者らの検討によると、一般式： $Li_{1-x}Co_xN$ ($0.3 \leq x \leq 0.55$) で表されるリチウム含有複合窒化物の量は、炭素材料が非晶質炭素の場合は、非晶質炭素100重量部あたり33～150重量部、炭素材料が低結晶性炭素の場合は、低結晶性炭素100重量部あたり20～150重量部が最適である。

以上述べたとおり、大きな容量を有しながら不可逆容量のために実質的な使用が困難であった炭素材料でも、本発明によれば使用が可能になる。

本発明の負極は、例えば、高容量で不可逆容量を有する炭素材料粉末、リチウム含有複合窒化物粉末および結着剤樹脂を混合して得られた合剤を、負極集電体の表面に塗着して作製する。

リチウム含有複合窒化物は、水分との反応性が高く、水分で劣化するため、合剤の調製等に用いる溶剤は、高度に脱水されたものであることが望ましい。

非晶質炭素や低結晶性炭素は、黒鉛に比べて電気伝導性が低いため、上記合剤中に導電剤を添加して、負極の導電性を高めることが好ましい。導電剤は、電子伝導性の優れた材料であれば何でもよいが、例えば、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維が好ましい。ただし、負極材料である炭素材料およびリチウム含有複合窒化物は、ある程度の電子伝導性を有するため、導電剤を添加しなくても電池を構成することは可能である。

非晶質炭素は、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、等方性ピッチなどの原料を、空气中で100～300℃で不融化処理した後、窒素やアルゴンなどの不活性な雰囲気中で、700～1400℃で焼成することにより製造される。

低結晶性炭素は、ピッチ類、高分子などを、不活性雰囲気中で、700～1400℃で焼成することにより製造される。ピッチ類としては、石油ピッチ、コールタールピッチ、メゾフェースピッチなどが好ましく、高分子としてはポリイミドなどが好ましい。

低結晶性炭素は、平均繊維径1～50 μm 、平均繊維長10～200 μm の繊維状であることが好ましい。繊維状炭素を用いると、合剤中においてリチウム含有複合窒化物の粒子間に繊維状炭素が分散して存在するため、窒化物粒子間の電子伝導性を高めることができ、電池特性が向上する。また、その他の負極用導電剤量を低減することが可能になる。これにより、負極におけるリチウム含有複合窒化物の含有比率が高くなり、負極の高容量化を図ることも可能となる。

繊維状の低結晶性炭素を得るには、まず、メゾフェースピッチなどの原料を100～300℃で加熱して軟化した後、紡糸処理を行う。その後、紡糸処理で得られた繊維を、酸素、空気などの酸化雰囲気中で加熱することにより、繊維表面の不融化処理を行ってもよい。このようにし

て得られた繊維を、不活性雰囲気中で、700～1400℃で焼成することにより、繊維状の低結晶性炭素を得ることができる。

負極用集電体など、本発明に用いるその他の負極構成部品は、従来から知られているものを使用することができる。

本発明に用いる正極は、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 などのリチウム含有複合酸化物からなることが好ましい。リチウム含有複合酸化物の平均粒径は、特に限定はされないが、1～30 μm であることが好ましい。

本発明に用いられる正極用導電剤、正極用集電体、その他の正極構成部品は、従来から知られているものを使用することができる。

本発明の非水電解質は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。特に、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含む混合溶媒に、溶質として LiPF_6 を溶解させて調製した非水電解質が好ましい。溶質の非水電解質における濃度は、0.2～2モル／リットルが好ましく、0.5～1.5モル／リットルがより好ましい。

なお、放電や充放電特性を改良する目的で、添加剤として、他の化合物を電解質に添加することも有効である。

電池の形状には、コイン形、ボタン形、シート形、積層形、円筒形、偏平形、角形などがあり、本発明はいずれにも適用できる。

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例 1

負極活物質として非晶質炭素を用いた場合について説明する。

非晶質炭素は、ポリアミド樹脂を不活性雰囲気下、2700℃で焼成して得た。

一般に、石油コークス等のような原料をこのような高温で焼成すると、結晶が発達して黒鉛が得られる。しかしながら、ポリアミド樹脂のような原料を高温で焼成しても、結晶が発達せず、非晶質炭素が得られる。焼成物は平均粒径約 $15 \mu\text{m}$ に粉碎して粉末として用いた。この粉末の X 線回折パターンは、非晶質炭素に特有のブロードなプロファイルを示していた。

次に、この非晶質炭素の充放電性能を以下の手順で確認した。

非晶質炭素粉末 100 重量部と、結着剤としてのスチレンブタジエンゴム (SBR) の水性ディスパーションを樹脂成分で 2 重量部と、1 重量% のカルボキシルメチルセルロース (CMC) 水溶液とを混合し、充分に混練して合剤を得た。この合剤を銅箔にドクターブレードで塗工し、乾燥後、ローラーで圧延して電極シートとした。

この電極シートを円盤状に打ち抜き、金属リチウムを対極とするコイン形のモデルセルを組み立てた。モデルセル内には電解液を満たした。前記電解液は、体積比 1 : 1 でエチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒に、1 モル/リットルの濃度で LiPF_6 を溶解して調製した。

そして、モデルセルの充放電挙動ならびに容量を確認した。充放電は $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流で、放電終止電圧を 1.5 V 、充電終止電圧を 0 V に設定して行った。

最初の充電で、前記非晶質炭素は約 $860 \text{ mAh} / \text{g}$ 分の Li イオンを吸蔵したが、次の放電では約 $630 \text{ mAh} / \text{g}$ 分の Li イオンしか放出せず、約 $230 \text{ mAh} / \text{g}$ の不可逆容量を有していた。その後は可逆的に充放電した。

次に、リチウム含有複合窒化物として反応電位が卑で可逆性に富む $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ を用いた場合について説明する。リチウム含有複合窒化物

は以下に従って合成した。

市販試薬の窒化リチウム (Li_3N) 粉末と、市販試薬の金属コバルト粉末とを、所定比率で混合し、得られた混合物を銅製の容器に入れ、窒素雰囲気中、 700°C で8時間焼成した。その結果、黒灰色のリチウム含有複合窒化物が焼結体として得られた。得られたリチウム含有複合窒化物は、粉碎して粉末として用いた。なお、原料の混合から焼結体の粉碎までの一連の工程は、酸素および水分濃度 100 ppm 以下の高純度窒素雰囲気中で行った。得られたリチウム含有複合窒化物の粉末X線回折パターンは、窒化リチウムと同じ六方晶のパターンであり、不純物ピークは見られなかった。

得られた $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ 粉末を用いて前述と同様の金属リチウムを対極とするモデルセルを組み立て、その充放電挙動ならびに容量を確認した。但し、窒化物は水分と反応するので、SBRは脱水した有機溶剤に分散させて用いた。

最初の放電で、 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ は約 750 mAh/g 分のLiイオンを放出したが、次の充電でも約 750 mAh/g 分のLiイオンを吸蔵し、不可逆容量は殆どなかった。その後も約 750 mAh/g の可逆容量を維持したまま充放電した。

次に、前記非晶質炭素粉末と $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ 粉末とを含む負極を作製し、これを用いて図1に示すボタン形のテストセルを作製した。そして、テストセルのサイクル特性を評価した。

図1において、1はステンレス鋼製の封口板であり、負極の端子を兼ねている。封口板の内面にはニッケル網2が溶接されており、ニッケル網2は負極3の集電体である銅箔に圧着されている。負極3は、非晶質炭素と $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ とを含む合剤を銅箔上に塗工して形成したものである。

4はステンレス鋼製の正極ケースであり、その内面にはステンレス鋼網5が溶接されている。ステンレス鋼網5は正極6の集電体であるアルミニウム箔に圧着されている。正極6は、 LiCoO_2 を活物質として含む合剤をアルミニウム箔上に塗工して円盤状に打ち抜いたものである。

正極6の表面は、ポリエチレンフィルムからなる多孔質セパレータ7で覆われている。正極ケース4の内部は電解液で満たされており、セパレータ7はその電解液で膨潤している。

封口板1の周縁部にはガスケット8が配されており、正極ケース4の開口端部を内側に折り曲げてガスケット8にかしめることにより電池が密閉される。ガスケット8は封口板1と正極ケース4との間の電氣的絶縁を保っている。

ここで、負極は次のように作製した。

非晶質炭素粉末100重量部に対し、 $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ 粉末40重量部、導電剤としてのアセチレンブラック20重量部および結着剤としての2重量部のSBRを加えて混合し、得られた混合物を脱水トルエンに分散させてスラリー状の合剤を作製した。この合剤を負極集電体である厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔上にドクターブレードを用いて塗布し、乾燥後、圧延して負極シートとした。この負極シートから、直径16mmの円盤状の負極板を打ち抜いた。

また、正極は次のように作製した。

コバルト酸リチウム粉末100重量部に対し、導電剤としての炭素粉末7重量部および結着剤としてのポリフッ化ビニリデン樹脂3重量部を混合し、得られた混合物を脱水N-メチルピロリジノドンに分散させてスラリー状の合剤を作製した。この合剤を正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にドクターブレードを用いて塗布し、乾燥後、圧延して正極シートとした。この正極シートから、直径15mmの円盤状の

正極板を打ち抜いた。

また、電解液は、体積比 1 : 1 でエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを含む混合溶媒に、1 モル／リットルの濃度で LiPF_6 を溶解して調製した。

テストセル内に含まれる正極活物質のコバルト酸リチウムは 0.5 g、負極活物質の非晶質炭素と $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ は合計 0.12 g とした。

得られたテストセルの充放電試験は 1 mA の定電流で、充電終止電圧を 4.1 V、放電終止電圧を 2.0 V に設定して行った。

テストセルの 1 サイクル目の充電電圧と容量との関係 (A)、1 サイクル目の放電電圧と容量との関係 (B)、5 サイクル目の充電電圧と容量との関係 (C) および 5 サイクル目の放電電圧と容量との関係 (D) を図 2 に示す。

なお、平均放電電圧は約 3.2 V で、放電容量は約 60 mAh であった。この電池の充放電は充電から開始するが、図 2 において、1 サイクル目の充電容量と放電容量には殆ど差がなく、非晶質炭素の不可逆容量が $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ で効果的に補填されていることがわかる。また、1 サイクル目の充電容量および放電容量と、5 サイクル目の充電容量および放電容量とに殆ど差がないことから、テストセルがサイクル特性に優れていることがわかる。

図 2 において、1 サイクル目の充放電電圧挙動は、5 サイクル目の充放電電圧挙動と異なっている。2 サイクル目以降は 5 サイクル目とほぼ同様の充放電電圧挙動が得られており、最初の充放電だけが特殊な充放電挙動を示している。これは、非晶質炭素の反応電位が $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ の反応電位より卑であるため、最初の充電に $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ が関与していないこと、ならびに $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ が最初の放電で非晶質化して電圧プロファイルが変化したことに起因する。

次に、この電池における負極の活物質重量あたりの容量密度を推定した。

正極のコバルト酸リチウムの容量密度は、約 120 mAh/g であり、理論値と同じであった。また、正極規制で電池が作動していた。従って、負極に含まれる非晶質炭素および $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ の総容量は、正極の容量以上である。

以上より、テストセル内に含まれるコバルト酸リチウムは 0.5 g 、非晶質炭素と $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ は合計 0.12 g であることから、負極の容量密度は、 500 mAh/g 以上であると推定できる。

現在実用化されているリチウムイオン電池の負極の炭素材料が $300 \sim 370 \text{ mAh/g}$ 程度の容量密度であることを考えると、本発明の電池は極めて高容量の負極を有することになる。

次に、リチウム含有複合窒化物 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{N}$ の x 値と量を変えて、前述と同様の方法でテストセルを作製した。この際、すべての電池において、正極に含まれるコバルト酸リチウム量は 0.5 g 、負極に含まれる非晶質炭素と $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{N}$ の合計量は 0.12 g に調整した。それぞれの電池で得られた 5 サイクル目の放電容量 (mAh) を表 1 に示す。

表 1

Xの値	非晶質炭素 100 重量部に対する窒化物の量 (重量部)											
	0	20	30	33	40	50	70	80	100	120	150	180
0.2	32	42	46	47	49	52	56	56	55	55	53	43
0.3	32	51	58	60	60	60	60	57	55	55	53	41
0.4	32	53	60	60	60	60	60	57	55	55	53	44
0.5	32	52	59	60	60	60	60	57	55	55	53	42
0.55	32	51	58	60	60	60	60	57	55	55	53	43
0.6	32	45	50	51	54	58	60	57	54	54	53	39

(mAh)

表 1 において、リチウム含有複合窒化物を含まないか、その量の少な

い負極を用いた電池では、非晶質炭素の不可逆容量によってLiイオンが失われるため、その放電容量は理論容量に比べると小さくなっている。逆にリチウム含有複合窒化物の量の多い負極を用いた電池では、充放電に関与しない窒化物が増えるため負極規制となり、その放電容量は理論容量に比べると小さくなっている。これらの電池でも、従来のものに比べれば高容量であるが、本発明が特に顕著な効果を奏するのは、負極が一定量以上の窒化物を含む場合、または電池が正極規制となる場合である。

表1によると、負極が、非晶質炭素100重量部あたり20～150重量部、さらには33～70重量部の $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{N}$ ($0.3 \leq x \leq 0.55$)を含む場合に好ましい電池特性を得ることができる。

実施例2

フェノール樹脂を不活性雰囲気下、1200℃で焼成して、非晶質炭素を得た。これを用いて実施例1と同様のモデルセルを作製し、その充放電性能を評価した。

最初の充電で、この非晶質炭素は約800mAh/g分のLiイオンを吸蔵したが、次の放電では約460mAh/g分のLiイオンしか放出せず、約340mAh/gの不可逆容量を有していた。

この非晶質炭素と $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ とを用い、非晶質炭素100重量部に対する窒化物の量を20、33、70、100、120、150および180重量部として、実施例1と同様のテストセルをそれぞれ作製し、そのサイクル試験を行った。

各電池で得られた5サイクル目の放電容量(mAh)を表2に示す。

表 2

非晶質炭素100重量部 あたりの窒化物の量 (重量部)	20	33	70	100	120	150	180
放電容量 (mAh)	51	60	60	60	60	59	51

表2によると、非晶質炭素100重量部あたり、33～150重量部の窒化物を負極に含ませることが最適である。この非晶質炭素はフェノール樹脂を原料として用いていることから、実施例1と比べて炭素の積層構造がより等方的となり、活物質粒子間の電子伝導性が良好になったものと思われる。それにより、窒化物の量が比較的多い場合でも、良好な結果が得られたものと考えられる。

実施例 3

本実施例では、負極活物質として、低結晶性炭素を用いた場合について説明する。低結晶性炭素は、石油ピッチを不活性雰囲気下、1100℃で焼成したものである。

通常、石油ピッチを約3000℃の高温で焼成すると、結晶が発達して黒鉛が得られる。しかし、この実施例のように、1100℃程度の低温で石油ピッチを焼成しても結晶は発達せず、極めて低結晶性の炭素材料が得られる。得られた炭素材料のX線回折パターンには、高結晶性の黒鉛で見られるような明確なピークは確認されなかった。

次に、この低結晶性炭素を用いて実施例1と同様のモデルセルを作製し、その充放電性能を評価した。

最初の充電では、この低結晶性炭素は約775mAh/g分のLiイオンを吸蔵したが、次の放電では約610mAh/g分のLiイオンしか放出せず、約165mAh/gの不可逆容量を有していた。その後は

可逆的に充放電した。

次に、前記低結晶性炭素と $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ とを用いて、実施例1と同様のテストセルを作製し、そのサイクル特性を評価した。低結晶性炭素と $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ とを含む負極は、非晶質炭素を低結晶性炭素に代えたこと以外、実施例1と同様にして作製した。

なお、テストセル内に含まれる正極活物質のコバルト酸リチウムは0.5 g、負極活物質の低結晶性炭素と $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ は合計0.12 gとした。

テストセルの充放電試験は1 mAの定電流で、充電終止電圧を4.1 V、放電終止電圧を2.0 Vに設定して行った。

テストセルの1サイクル目の充電電圧と容量との関係(E)、1サイクル目の放電電圧と容量との関係(F)、5サイクル目の充電電圧と容量との関係(G)および5サイクル目の放電電圧と容量との関係(H)を図3に示す。

平均放電電圧は約3.1 Vで、放電容量は約60 mAhであった。この電池の充放電は充電から開始するが、図3において、1サイクル目の充電容量と放電容量に殆ど差はなく、低結晶性炭素の不可逆容量が $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ で効果的に補填されていることがわかる。また、1サイクル目と5サイクル目の充放電容量が殆ど変わらないことから、テストセルがサイクル特性に優れていることがわかる。

なお、この場合も、図2で見られたような $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ の非晶質化による電圧プロファイルの変化が観測できる。

実施例1と同様に、この電池における負極の活物質重量あたりの容量密度を推定した。実施例1と同様に、本実施例の電池も正極規制で電池が作動していた。したがって、低結晶性炭素および $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ は、500 mAh/g以上の容量密度を有すると推定できる。

次に、リチウム含有複合窒化物 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{N}$ の X 値および量を変えて前述と同様の方法でテストセルを作製した。この際、すべての電池において、正極に含まれるコバルト酸リチウム量は 0.5 g 、負極に含まれる低結晶性炭素と $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{N}$ の合計量は 0.12 g に調整した。それぞれの電池での 5 サイクル目の放電容量 (mAh) を表 3 に示す。

表 3

X の値	低結晶性炭素 100 重量部あたりの窒化物の量 (重量部)										
	0	20	25	30	50	55	60	100	120	150	180
0.2	40	48	50	52	57	58	57	55	55	53	44
0.3	40	57	60	60	60	60	58	56	55	53	42
0.4	40	59	60	60	60	60	58	56	55	54	43
0.5	40	58	60	60	60	60	58	56	55	54	41
0.55	40	57	60	60	60	60	58	56	55	54	42
0.6	40	51	54	56	60	60	58	54	54	53	41

(mAh)

表 3 において、リチウム含有複合窒化物を含まないか、その配合量の少ない負極を用いた電池では、低結晶性炭素の不可逆容量によって Li イオンが失われるため、その放電容量は理論容量に比べると小さくなっている。逆にリチウム含有複合窒化物の配合量の多い負極を用いた電池では、充放電に関与しない窒化物が増えるため負極規制となり、その放電容量は理論容量に比べると小さくなっている。これらの電池でも、従来の電池に比べて高容量であるが、本発明が特に顕著な効果を奏するのは、負極が一定量以上の窒化物を含む場合、または電池が正極規制となる場合である。

表 3 によると、負極が、低結晶性炭素 100 重量部あたり、20～150 重量部、さらには 20～55 重量部の $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{N}$ ($0.3 \leq X \leq 0.55$) を含む場合に好ましい電池特性を得ることができる。

実施例 4

ナフタレンの重合により得られたメゾフェースピッチを不活性雰囲気下、700℃で1時間焼成して低結晶炭素を得た。これを用いて実施例1と同様のモデルセルを作製し、その充放電性能を評価した。最初の充電で、この低結晶性炭素は約970mAh/g分のLiイオンを吸蔵したが、次の放電では約660mAh/g分のLiイオンしか放出せず、約310mAh/gの不可逆容量を有していた。この低結晶性炭素と $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ とを用い、低結晶性炭素100重量部に対する窒化物の量を20、25、70、100、120、150および180重量部として、実施例1と同様のテストセルをそれぞれ作製し、そのサイクル試験を行った。各電池で得られた5サイクル目の放電容量(mAh)を表4に示す。

表 4

低結晶性炭素100重量部 あたりの窒化物の量 (重量部)	20	25	70	100	120	150	180
放電容量 (mAh)	45	58	60	60	60	60	53

表4から、低結晶性炭素100重量部あたり、25～150重量部の窒化物を負極に含ませることが最適であることがわかる。この低結晶性炭素はメゾフェースピッチを原料としていることから、炭素の積層構造が実施例3と比較してより等方的となり、活物質粒子間の電子伝導性が良好になったものと考えられる。それにより、窒化物の配合量が比較的多い場合でも、良好な結果が得られたものと推測される。

実施例 5

本実施例では、負極活物質として繊維状の低結晶性炭素を用いた場合

について説明する。繊維状の低結晶性炭素は、メゾフェースピッチを200℃で軟化させた後、紡糸処理を行って繊維状にし、次いで150℃で12時間、空気中にて不融化処理を行い、その後、不活性雰囲気下、700℃で5時間焼成したものである。

その後、得られた焼成物を粉砕してSEMで観察したところ、平均繊維径10μm、平均繊維長100μmの繊維状炭素が観測できた。

次に、この繊維状炭素を用いて実施例1と同様のモデルセルを作製し、その充放電性能を評価した。

最初の充電で、この繊維状炭素は約1000mAh/g分のLiイオンを吸蔵したが、次の放電では約700mAh/g分のLiイオンしか放出せず、約300mAh/gの不可逆容量を有していた。その後は可逆的に充放電した。

次に、前記繊維状炭素と $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ とを用いて、実施例1と同様のテストセルを作製し、そのサイクル特性を評価した。

繊維状炭素と $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ とを含む負極は、非晶質炭素を繊維状炭素に代え、繊維状炭素粉末100重量部に対し、 $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ 粉末55重量部、導電剤としてアセチレンブラック20重量部、結着剤としてのSBRを配合したこと以外、実施例1と同様にして作製した。

なお、テストセル内に含まれる、コバルト酸リチウムは0.5g、繊維状炭素と $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ は合計0.12gとした。

得られたテストセル（以下、電池Aという）の充放電試験は、1mAの定電流で、充電終止電圧を4.1V、放電終止電圧を2.0Vとして行った。平均放電電圧は約3.1Vで、放電容量は約60mAhであった。

この電池の充放電は充電から開始するが、1サイクル目の充電容量と放電容量に殆ど差はなく、繊維状炭素の不可逆容量が $\text{Li}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ で効

果的に補填されていることがわかった。また、1サイクル目と30サイクル目の充放電容量は殆ど変わらず、このテストセルはサイクル特性も優れていることがわかった。

次に、導電剤であるアセチレンブラックの量を繊維状炭素100重量部あたり10、5および1重量部と変えた以外は、電池Aと同様に電池B、CおよびDを作製した。

各電池での1サイクル目および30サイクル目の放電容量 (mAh) を表5に示す。

表5

	アセチレンブラック の量 (重量部)	1サイクル目の 放電容量 (mAh)	30サイクル目の 放電容量 (mAh)
電池A	20	60	60
電池B	10	66	65
電池C	5	68	67
電池D	1	72	70

表5において、繊維状炭素を低結晶性炭素として用いた場合、導電剤アセチレンブラックの量を低減しても大きなサイクル特性の低下は見られない。これはアセチレンブラックの代わりに繊維状炭素が導電剤の役割を担っているため、窒化物の電子伝導性の低下が抑制されたためと考えられる。さらにアセチレンブラックの低減により、極板内での窒化物および低結晶炭素の含有比率が高まることになり、高容量な電池となる利点も生じる。

以上より、低結晶性炭素として繊維状炭素を用いた場合、高容量でサイクル特性に優れた電池が得られることが見出された。

産業上の利用の可能性

以上説明したように、非晶質炭素あるいは低結晶性炭素の不可逆容量

を、高容量のリチウム含有複合窒化物で補填することにより、非晶質炭素あるいは低結晶性炭素が本来有する大きな充放電容量を最大限に利用することができ、高容量でサイクル可逆性に優れた非水電解質二次電池を提供できる。

請 求 の 範 囲

1. 初期充放電時に不可逆容量を有する炭素材料100重量部および一般式 $Li_{3-x}M_xN$ ($M: Co, Ni, Mn$ および Cu よりなる群から選ばれた少なくとも1種、 $0.2 \leq x \leq 0.8$)で表されるリチウム含有複合窒化物20~150重量部を含む非水電解質二次電池用負極。
2. 前記リチウム含有複合窒化物が、 $Li_{3-x}Co_xN$ ($0.2 \leq x \leq 0.55$)である請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池用負極。
3. 前記炭素材料が、低結晶性炭素である請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池用負極。
4. 前記低結晶性炭素が、平均繊維径1~50 μm 、平均繊維長10~200 μm の繊維状である請求の範囲第3項記載の非水電解質二次電池用負極。
5. 前記炭素材料が、非晶質炭素である請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池用負極。
6. リチウムイオンを吸蔵・放出可能なリチウム含有複合酸化物からなる正極、請求の範囲第1項記載の負極、ならびに前記正極および負極の間に介在する非水電解質を有する非水電解質二次電池。

FIG. 1

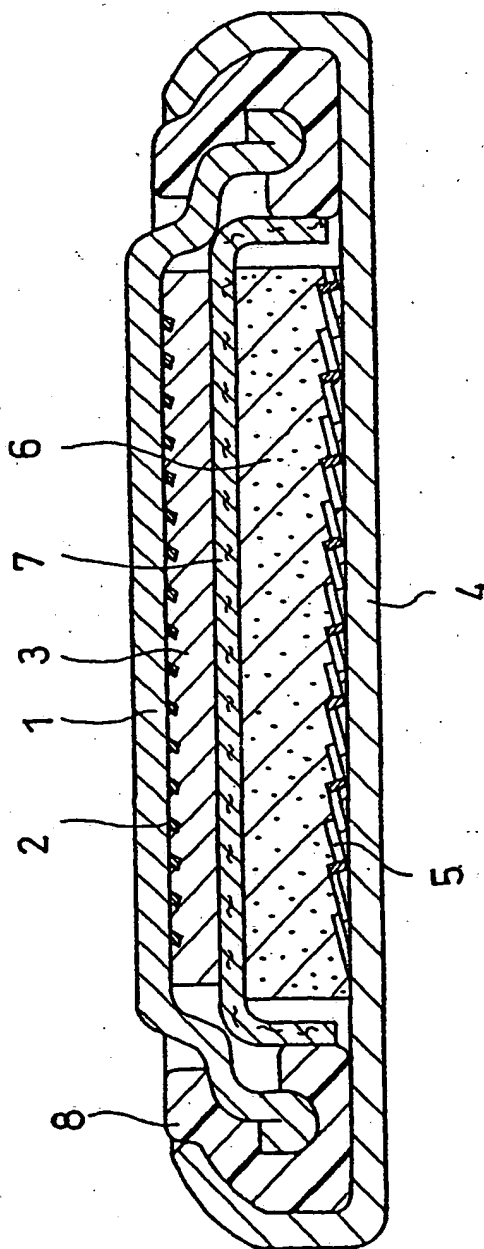


FIG. 2

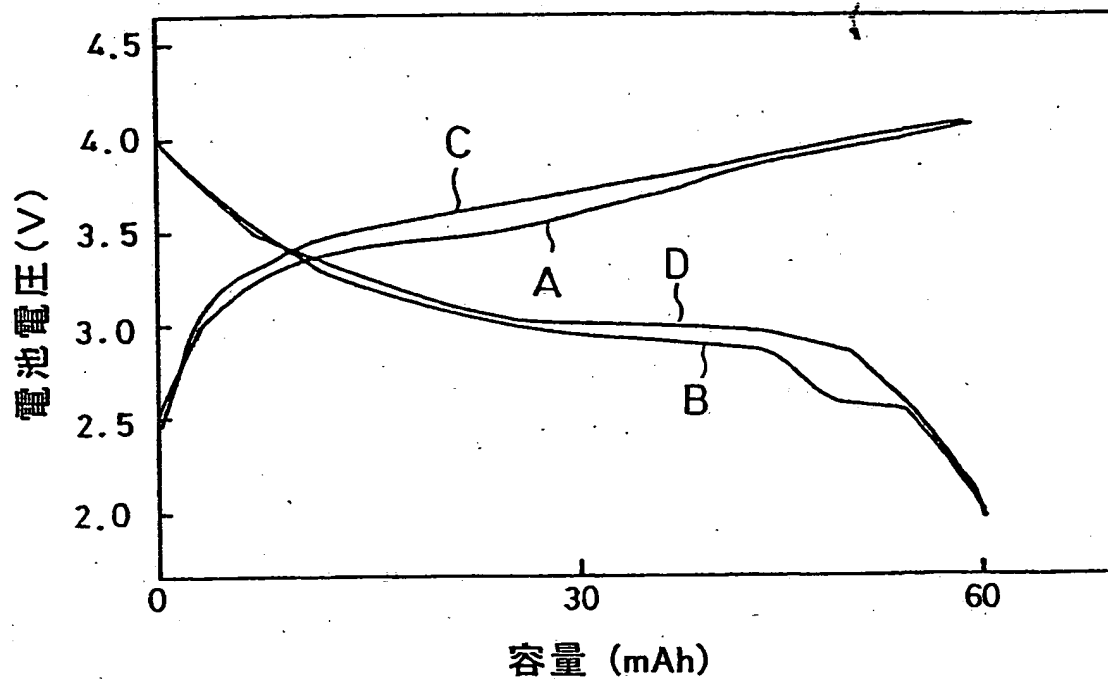
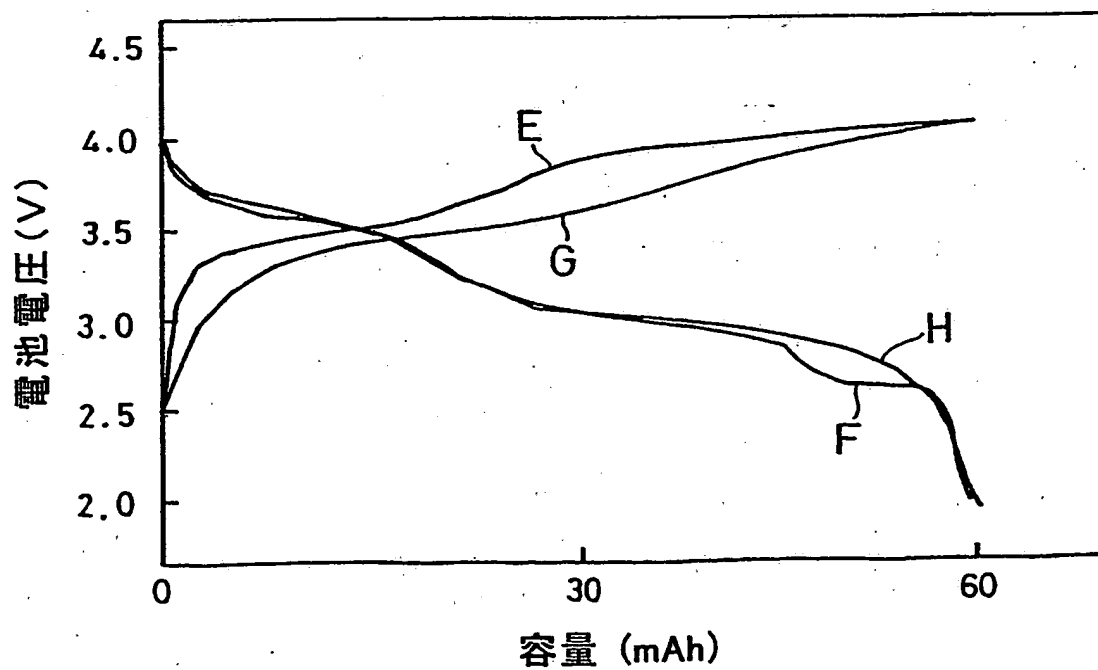


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/58, 4/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/58, 4/02, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-288705 A (Toyota Motor Corporation),	1, 2, 6
Y	19 October, 1999 (19.10.99), Claim 1; column 3, lines 3 to 11 (Family: none)	3-5
Y	JP 11-297310 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 29 October, 1999 (29.10.99), column 2, line 47 to column 3, line 6 (Family: none)	3-5
Y	JP 9-235111 A (Toray Industries, Inc.), 09 September, 1997 (09.09.97), Claims 1 to 13 (Family: none)	3-5
A	JP 2000-164207 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 16 June, 2000 (16.06.00) (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 October, 2001 (25.10.01)Date of mailing of the international search report
06 November, 2001 (06.11.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Examination No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M4/58, 4/02, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M4/58, 4/02, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-288705 A(トヨタ自動車株式会社), 19. 10月. 1999(19. 10. 99), 請求項1, 第3欄第3-11行目 (ファミリーなし)	1, 2, 6 3-5
Y	JP 11-297310 A(日立マクセル株式会社), 29. 10月. 1999(29. 10. 99), 第2欄第47行目-第3欄第6行目 (ファミリーなし)	3-5
Y	JP 9-235111 A(東レ株式会社), 9. 9月. 1997(09. 09. 97), 請求項1-13 (ファミリーなし)	3-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博



4X 9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-164207 A(松下電器産業株式会社), 16. 6月. 2000 (16. 06. 00) (ファミリーなし)	1-6

P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第 40、41 条)
[P C T 1 8 条、P C T 規則 43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P26235-P0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(P C T / I S A / 2 2 0) 及び下記 5 を参照すること。	
国際出願番号 P C T / J P 0 1 / 0 6 6 4 0	国際出願日 (日.月.年) 0 1 . 0 8 . 0 1	優先日 (日.月.年) 0 4 . 0 8 . 0 0
出願人 (氏名又は名称) 松下電器産業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第 41 条 (P C T 1 8 条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第 47 条 (P C T 規則 38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 か月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 2 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/58, 4/02, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/58, 4/02, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-288705 A(トヨタ自動車株式会社), 19. 10月. 1999(19. 10. 99), 請求項 1, 第 3 欄第 3-11 行目 (ファミリーなし)	1, 2, 6 3-5
Y	JP 11-297310 A(日立マクセル株式会社), 29. 10月. 1999(29. 10. 99), 第 2 欄第 47 行目-第 3 欄第 6 行目 (ファミリーなし)	3-5
Y	JP 9-235111 A(東レ株式会社), 9. 9月. 1997(09. 09. 97), 請求項 1-13 (ファミリーなし)	3-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博



4X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-164207 A(松下電器産業株式会社), 16. 6月. 2000(16. 06. 00) (ファミリーなし)	1-6